

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004810

International filing date: 17 March 2005 (17.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-111231
Filing date: 05 April 2004 (05.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 4 月 5 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 1 1 2 3 1

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 1 1 1 2 3 1

出 願 人
Applicant(s): 株式会社ブリヂストン

2 0 0 5 年 4 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 2004P10104
【提出日】 平成16年 4月 5日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C08F136/00
C08F236/10
C08K 3/04
C08K 5/01
C08L 9/00

【発明者】
【住所又は居所】 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社 ブリヂストン 技
術センター内
【氏名】 鈴木 英寿

【発明者】
【住所又は居所】 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社 ブリヂストン 技
術センター内
【氏名】 小澤 洋一

【特許出願人】
【識別番号】 000005278
【氏名又は名称】 株式会社 ブリヂストン

【代理人】
【識別番号】 100072051
【弁理士】
【氏名又は名称】 杉村 興作

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 074997
【納付金額】 16,000円

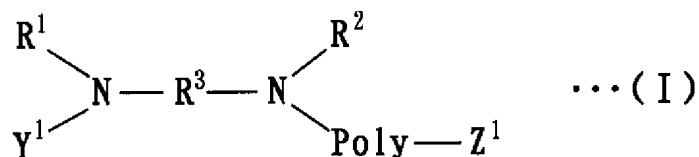
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9712186

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

共役ジエン化合物の単独重合体、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体であって、下記式 (I)：

【化 1】



(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して炭素数 1～20 のアルキル基若しくはアリール基、置換シリル基又は水素原子であり； R^3 は、炭素数 1～12 のアルキレン基又はアリーレン基であるが、活性プロトンをも有さない限り、ヘテロ原子を含んでもよく； Y^1 は、置換シリル基又は水素原子であり；前記 R^1 、 R^2 、 R^3 及び Y^1 の一部は、互いに結合して環状構造を形成していてもよく；Polyは、共役ジエン化合物の単独重合体部分、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体部分であり； Z^1 は、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属、又はこれらがカルバニオン反応性化合物と反応して生成する残基、或いは水素である) で表されることを特徴とする変性共役ジエン系重合体。

【請求項 2】

前記式 (I) において、 R^2 が炭素数 1～20 のアルキル基又はアリール基であることを特徴とする請求項 1 に記載の変性共役ジエン系重合体。

【請求項 3】

前記共役ジエン化合物が、1,3-ブタジエン又はイソプレンであることを特徴とする請求項 1 に記載の変性共役ジエン系重合体。

【請求項 4】

前記芳香族ビニル化合物がスチレンであることを特徴とする請求項 1 に記載の変性共役ジエン系重合体。

【請求項 5】

前記共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体であることを特徴とする請求項 1 に記載の変性共役ジエン系重合体。

【請求項 6】

ムーニー粘度 $\text{ML}_{1+4}(100^\circ\text{C})$ が10～150であることを特徴とする請求項 1 に記載の変性共役ジエン系重合体。

【請求項 7】

上記式 (I) 中の Z^1 がアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属である変性共役ジエン系重合体をカルバニオン反応性化合物で変性してなり、上記式 (I) 中の Z^1 がカルバニオン反応性化合物と反応して生成する残基であることを特徴とする請求項 1 に記載の変性共役ジエン系重合体。

【請求項 8】

前記変性に用いるカルバニオン反応性化合物が、カルバニオン反応部位として $\text{C}=\text{X}$ （ここで、 X は O 、 S 又は C である）及びエポキシ基の少なくとも一種と含窒素官能基を含む化合物、或いは、ケイ素原子含有化合物又はスズ原子含有化合物であることを特徴とする請求項 7 に記載の変性共役ジエン系重合体。

【請求項 9】

前記変性に用いるカルバニオン反応性化合物が、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、4-ジエチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-ジメチルアミノベンズアルデヒド、4-ジエチルアミノベンズアルデヒド、1,1-ビス(4-ジメチルアミノフェニル)エチレン、1,1-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)エチレン、1,1-ジメトキシトリメチルアミン、4-ジメチルアミノベンジリデンアニリン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、4-ピリジルアミド、4-ピリジル-エチレンオキシド、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、ジシクロヘキシルカルボジイミド、ε-カプロラクタム、N-メチル-ε-カプロラクタム、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルピロリドン、フェニルイソシアネート、フェニルチオイソシアネート及びジイソシアナートジフェニルメタンからなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項8に記載の変性共役ジエン系重合体。

【請求項10】

前記変性に用いるカルバニオン反応性化合物が、下記式(II)：

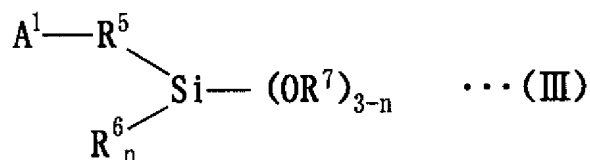


(式中、 R^4 は、それぞれ独立して炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基及び炭素数7～20のアラルキル基からなる群から選択され； Z^2 は、スズ又はケイ素であり； X^1 は、それぞれ独立して塩素又は臭素であり；aは0～3の整数で、bは1～4の整数で、但し、 $a+b=4$ である)で表されるカップリング剤であることを特徴とする請求項8に記載の変性共役ジエン系重合体。

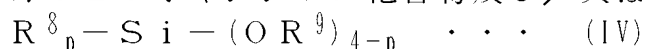
【請求項11】

前記変性に用いるカルバニオン反応性化合物が、下記式(III)：

【化2】



【式中、 A^1 は(チオ)エポキシ、(チオ)インシアネート、(チオ)ケトン、(チオ)アルデヒド、イミン、アミド、イソシアヌル酸トリエステル、(チオ)カルボン酸ヒドロカルビルエステル、(チオ)カルボン酸の金属塩、カルボン酸無水物、カルボン酸ハロゲン化物、炭酸ジヒドロカルビルエステル、環状三級アミン、非環状三級アミン、ニトリル、ピリジン、スルフィド及びマルチスルフィドの中から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する一価の基で； R^5 は単結合又は二価の不活性炭化水素基で； R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に炭素数1～20の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基で；nは0～2の整数であり； OR^7 が複数ある場合、複数の OR^7 はたがいにも同一でも異なってもよく；また分子中には活性プロトン及びオニウム塩は含まれない】で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物及び／又はその部分縮合物、並びに、下記式(IV)：



(式中、 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立して炭素数1～20の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基であり；pは0～2の整数であり； OR^9 が複数ある場合、複数の OR^9 はたがいにも同一でも異なってもよく；また分子中には活性プロトン及びオニウム塩は含まれない)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物及び／又はその部分縮合物からなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする

請求項 8 に記載の変性共役ジエン系重合体。

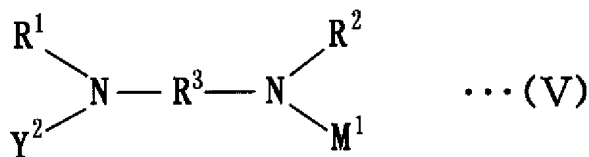
【請求項 1 2】

上記式 (I) 中の Y^1 が水素原子である変性共役ジエン系重合体を、複数のイソシアネート基を有する化合物及びその縮合物の少なくとも一種で更に変性してなる変性共役ジエン系重合体。

【請求項 1 3】

下記式 (V) :

【化 3】

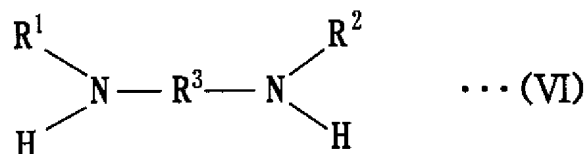


(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、上記と同義であり； Y^2 は、置換シリル基であり；前記 R^1 、 R^2 、 R^3 及び Y^2 の一部は、互いに結合して環状構造を形成していてもよく； M^1 は、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属である) で表される重合開始剤。

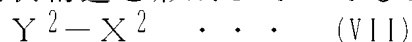
【請求項 1 4】

下記式 (VI) :

【化 4】



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、上記と同義であり、 R^1 、 R^2 及び R^3 の一部は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい) で表されるジアミン化合物に、下記式 (VII) :

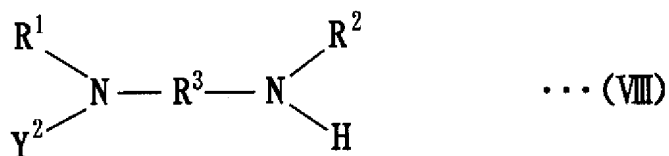


(式中、 Y^2 は、上記と同義であり； X^2 は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 のチオアルキル基、シアノ基及びトリフルオロメチルスルホニル基からなる群から選択される 1 つである) で表されるシリル化合物を加えて得られる溶液に、有機アルカリ金属化合物若しくは有機アルカリ土類金属化合物を加えて得られる重合開始剤溶液。

【請求項 1 5】

(i) 上記式 (VI) で表されるジアミン化合物に、上記式 (VII) で表されるシリル化合物を加えて、下記式 (VIII) :

【化5】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び Y^2 は、上記と同義であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び Y^2 の一部は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい)で表されるシリル化ジアミン化合物を生成させ、

(ii)該シリル化ジアミン化合物に、有機アルカリ金属化合物若しくは有機アルカリ土類金属化合物を加えて、上記式(V)で表される重合開始剤を生成させることを特徴とする重合開始剤の製造方法。

【請求項16】

前記式(VII)中の X^2 がハロゲン原子であることを特徴とする請求項15に記載の重合開始剤の製造方法。

【請求項17】

(i)上記式(VI)で表されるジアミン化合物に上記式(VII)で表されるシリル化合物を加えて、上記式(VIII)で表されるシリル化ジアミン化合物を生成させ、

(ii)該シリル化ジアミン化合物に有機アルカリ金属化合物若しくは有機アルカリ土類金属化合物を加えて、上記式(V)で表される重合開始剤を生成させ、

(iii)該重合開始剤を用い、共役ジエン化合物を、又は共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物を重合することを特徴とする変性共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項18】

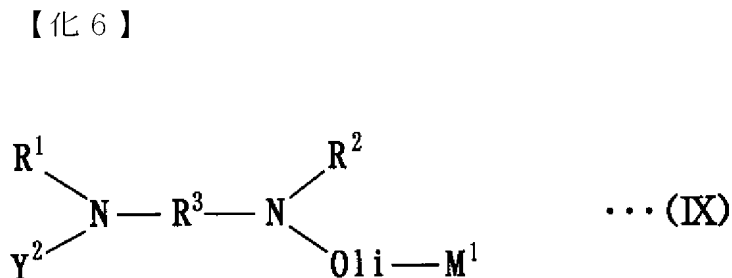
請求項14に記載の重合開始剤溶液を用い、共役ジエン化合物を、又は共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物を重合することで得られる変性共役ジエン系重合体。

【請求項19】

(i)上記式(VI)で表されるジアミン化合物に上記式(VII)で表されるシリル化合物を加えて、上記式(VIII)で表されるシリル化ジアミン化合物を生成させ、

(ii)該シリル化ジアミン化合物に有機アルカリ金属化合物若しくは有機アルカリ土類金属化合物を加えて、上記式(V)で表される重合開始剤を生成させ、

(iii)該重合開始剤を、共役ジエン化合物を含む溶液に加えて下記式(IX)：



【化6】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 Y^2 及び M^1 は、上記と同義であり； R^1 、 R^2 、 R^3 及び Y^2 の一部は、互いに結合して環状構造を形成していてもよく；Oliは、3～300個の共役ジ

エン化合物が重合してなるオリゴマー又はポリマー部分である）で表される低分子量重合体を生成させ、

(iv) 該低分子量重合体を、共役ジエン化合物を含む溶液又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを含む溶液に加えることを特徴とする変性共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項 20】

(i) 上記式(VI)で表されるジアミン化合物に上記式(VII)で表されるシリル化合物を加えて、上記式(VIII)で表されるシリル化ジアミン化合物を生成させ、

(ii) 該シリル化ジアミン化合物を、共役ジエン化合物を含む溶液又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを含む溶液に加え、

(iii) 該溶液に更に有機アルカリ金属化合物若しくは有機アルカリ土類金属化合物を加えることを特徴とする変性共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項 21】

請求項 1～12 及び 18 のいずれかに記載の変性共役ジエン系重合体をゴム成分として含むことを特徴とするゴム組成物。

【請求項 22】

前記変性共役ジエン系重合体の含有率がゴム成分中10質量%以上であることを特徴とする請求項 21 に記載のゴム組成物。

【請求項 23】

硫黄架橋性であることを特徴とする請求項 21 に記載のゴム組成物。

【請求項 24】

前記ゴム成分100質量部に対して、カーボンブラック及び／又は無機充填剤を合計10～100質量部配合してなる請求項 21 に記載のゴム組成物。

【請求項 25】

前記ゴム成分100質量部に対して、前記無機充填剤としてシリカを10～100質量部配合してなる請求項 24 に記載のゴム組成物。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 変性共役ジエン系重合体、重合開始剤及びそれらの製造方法、並びにゴム組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、変性共役ジエン系重合体及びその製造方法、該製造方法に用いる重合開始剤及びその製造方法、並びに上記変性共役ジエン系重合体を用いたゴム組成物に関し、特に充填剤との相互作用が優れており、ゴム組成物の低発熱性を改善できる新規変性共役ジエン系重合体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、環境問題への関心の高まりに伴い、自動車の低燃費化に対する要求が強まりつつある。このような要求に対応するため、タイヤ性能についても転がり抵抗の低減が求められている。従来、タイヤの転がり抵抗を減少させる手法として、タイヤ構造を最適化する手法も検討されてきたが、タイヤに適用するゴム組成物としてより発熱性の低いゴム組成物を用いることが、現在最も一般的な手法として行われている。

【0003】

ここで、発熱性の低いゴム組成物を得るには、ゴム組成物中の充填剤の分散性を高めるのが有効であり、重合活性末端を有する共役ジエン系重合体の該重合活性部位に充填剤と相互作用可能な官能基を導入してなる変性共役ジエン系重合体をゴム組成物のゴム成分として用いるのが、極めて有効である。

【0004】

また、充填剤としてカーボンブラックに加えて、シリカ等の無機充填剤を併用することで、ゴム組成物の湿潤路面での性能を大きく改善できることが知られている。そのため、昨今、ゴム組成物中のシリカの配合量が増加しており、カーボンブラックのみならず、シリカ等の無機充填剤に対しても高い相互作用を示す変性共役ジエン系重合体が求められており。

【0005】

かかる変性共役ジエン系重合体として、変性開始剤と末端変性剤とを用いて製造した両末端変性重合体が挙げられる。しかしながら、該両末端変性重合体においては、重合活性末端を利用して官能基を導入する末端変性技術に比べて、官能基を重合開始末端に導入するための変性開始技術の技術難度が高いという問題がある。そのため、既存の変性開始剤には、分子設計の点で限界があり、所望の性能を満たすものは稀であった。また、とりわけ、シリカに対して十分な性能を発揮する変性開始剤は、皆無であるのが現状である。

【0006】

例えば、有機スズリチウムを開始剤として用いる技術が知られているが、該技術で得た変性共役ジエン系重合体を用いたゴム組成物は、充填剤としてカーボンブラックを用いた場合は、優れた効果が見られるが、充填剤としてシリカを用いた場合は、効果があまり大きくない。

【0007】

また、ジアルキルアミン化合物やジアルキルアミノ置換スチレン化合物に有機アルカリ金属化合物を作用させて得られる開始剤を用いる技術も知られているが、該技術で得た変性共役ジエン系重合体を用いたゴム組成物は、充填剤としてシリカを用いた場合は、多少効果を示すものの、充填剤としてカーボンブラックを用いた場合は、上記有機スズリチウムを開始剤として得られる変性共役ジエン系重合体を用いたゴム組成物に及ばない。

【0008】

更に、エーテル化合物を使用する手法もあるが、カーボンブラック及びシリカのいずれに対しても十分に高い相互作用は望めない。

【0009】

一方、1,3-ジメチルイミダゾリジノンやアミノアルコキシシラン等の末端変性剤に関

する技術を通して、末端に活性アミノプロトンをも有する１級又は２級アミノ基をも有する変性共役ジエン系重合体が、カーボンブラック及びシリカの双方に対して優れた相互作用を示すことが知られている（特許文献１参照）。

【００１０】

また、重合開始末端に官能基を導入する技術として、ピペリジンの２級アミノプロトンをリチウム化して重合反応に用いる手法が知られているが、この手法では、２級アミノプロトンが重合活性点として変換されてしまうため、得られる重合体中に活性アミノプロトンは存在しない（特許文献２～４参照）。一方、ピペラジン等のジアミン系化合物の単純なリチウム化では、高次の会合体が形成され、不溶性の固体を生じるのみであり、重合活性を示さない。従って、従来、重合活性を失うことなく、重合開始末端に活性アミノプロトンを導入できる変性開始剤は、知られていなかった。

【００１１】

【特許文献１】特公平６－１８８０１号公報

【特許文献２】特開平６－２１１９１５号公報

【特許文献３】特開平８－２２５６０４号公報

【特許文献４】特開平８－２３１６５８号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１２】

そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題を解決し、重合活性を失うことなく、重合開始末端に活性アミノプロトンを導入できる新規重合開始剤を提供することにある。また、本発明の他の目的は、かかる重合開始剤を用いて製造された、充填剤との相互作用に優れ、且つゴム組成物の低発熱性を改善できる新規変性共役ジエン系重合体を提供することにある。更に、本発明のその他の目的は、上記変性共役ジエン系重合体及び重合開始剤の製造方法を提供することにある。また更に、本発明のその他の目的は、上記変性共役ジエン系重合体含む、低発熱性に優れたゴム組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

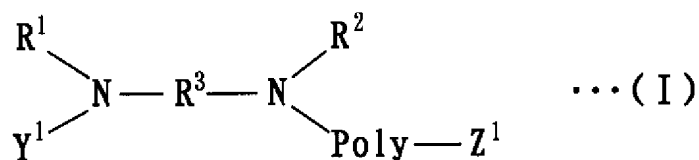
【００１３】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、２級アミンを分子中に２つ有するジアミン化合物の一方のアミンを、シリル化剤で保護した後に、有機リチウム化合物等を加えて重合開始剤とし、該重合開始剤を用いることで、重合活性を失うことなく、共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物を重合でき、更に重合体の重合開始末端に活性アミノプロトンを導入できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【００１４】

即ち、本発明の変性共役ジエン系重合体は、共役ジエン化合物の単独重合体、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体であって、下記式（Ⅰ）：

【化１】



（式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して炭素数１～２０のアルキル基若しくはアリール基、置換シリル基又は水素原子であり； R^3 は、炭素数１～１２のアルキレン基又はアリ

ーレン基であるが、活性プロトンをもたない限り、ヘテロ原子を含んでもよく； Y^1 は、置換シリル基又は水素原子であり；前記 R^1 、 R^2 、 R^3 及び Y^1 の一部は、互いに結合して環状構造を形成していてもよく；Polyは、共役ジエン化合物の単独重合体部分、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体部分であり； Z^1 は、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属、又はこれらがカルバニオン反応性化合物と反応して生成する残基、或いは水素である）で表されることを特徴とする。ここで、上記式(I)において、 R^2 は、炭素数1～20のアルキル基又はアリール基であるのが好ましい。

【0015】

本発明の変性共役ジエン系重合体の好適例においては、前記共役ジエン化合物が、1,3-ブタジエン又はイソプレンであり、前記芳香族ビニル化合物がスチレンである。なお、本発明の変性共役ジエン系重合体は、前記共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体であるのが好ましい。

【0016】

本発明の変性共役ジエン系重合体は、ムーニー粘度 $ML_{1+4}(100^\circ C)$ が10～150であるのが好ましい。

【0017】

本発明の変性共役ジエン系重合体は、上記式(I)中の Z^1 がアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属である変性共役ジエン系重合体をカルバニオン反応性化合物で変性してなるのが好ましく、この場合、上記式(I)中の Z^1 は、カルバニオン反応性化合物と反応して生成する残基である。ここで、前記変性に用いるカルバニオン反応性化合物としては、カルバニオン反応部位として $C=X$ （ここで、 X はO、S又はCである）及びエポキシ基の少なくとも一種と含窒素官能基を含む化合物、並びに、ケイ素原子含有化合物及びスズ原子含有化合物が好ましい。

【0018】

前記カルバニオン反応部位として $C=X$ 及びエポキシ基の少なくとも一種と含窒素官能基を含む化合物としては、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、4-ジエチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-ジメチルアミノベンズアルデヒド、4-ジエチルアミノベンズアルデヒド、1,1-ビス(4-ジメチルアミノフェニル)エチレン、1,1-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)エチレン、1,1-ジメトキシトリメチルアミン、4-ジメチルアミノベンジリデンアニリン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、4-ピリジルアミド、4-ピリジル-エチレンオキシド、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、ジシクロヘキシルカルボジイミド、 ϵ -カプロラクタム、N-メチル- ϵ -カプロラクタム、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルピロリドン、フェニルイソシアネート、フェニルチオイソシアネート及びジイソシアナートジフェニルメタンが好ましく、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4-ビニルピリジン及び1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンが更に好ましい。

【0019】

また、前記変性に用いるケイ素原子含有化合物及びスズ原子含有化合物としては、下記式(II)：

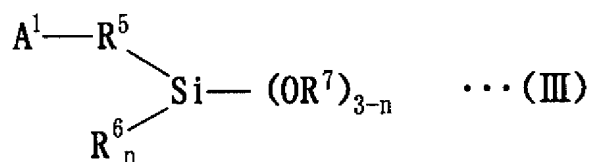


（式中、 R^4 は、それぞれ独立して炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基及び炭素数7～20のアラルキル基からなる群から選択され； Z^2 は、スズ又はケイ素であり； X^1 は、それぞれ独立して塩素又は臭素であり； a は0～3の整数で、 b は1～4の整数で、但し、 $a+b=4$ である）で表されるカップリング剤が好ましい。

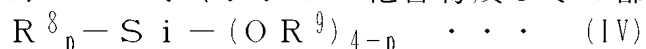
【0020】

更に、前記変性に用いるケイ素原子含有化合物としては、下記式(III)：

【化 2】



【式中、 A^1 は(チオ)エポキシ、(チオ)インシアネート、(チオ)ケトン、(チオ)アルデヒド、イミン、アミド、イソシアヌル酸トリエステル、(チオ)カルボン酸ヒドロカルビルエステル、(チオ)カルボン酸の金属塩、カルボン酸無水物、カルボン酸ハロゲン化物、炭酸ジヒドロカルビルエステル、環状三級アミン、非環状三級アミン、ニトリル、ピリジン、スルフィド及びマルチスルフィドの中から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する一価の基で； R^5 は単結合又は二価の不活性炭化水素基で； R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に炭素数1～20の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基で； n は0～2の整数であり； OR^7 が複数ある場合、複数の OR^7 はたがいに同一でも異なってもよく；また分子中には活性プロトン及びオニウム塩は含まれない】で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物及びその部分縮合物、並びに、下記式(IV)：



(式中、 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立して炭素数1～20の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基であり； p は0～2の整数であり； OR^9 が複数ある場合、複数の OR^9 はたがいに同一でも異なってもよく；また分子中には活性プロトン及びオニウム塩は含まれない)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物及びその部分縮物も好ましい。

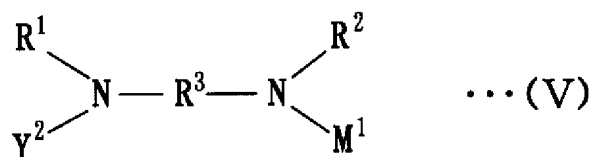
【0021】

本発明の変性共役ジエン系重合体としては、上記式(I)中の Y^1 が水素原子である変性共役ジエン系重合体を、複数のイソシアネート基を有する化合物及びその縮合物の少なくとも一種で更に変性してなる変性共役ジエン系重合体も好ましい。

【0022】

また、本発明の重合開始剤は、下記式(V)：

【化 3】



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、上記と同義であり； Y^2 は、置換シリル基であり；前記 R^1 、 R^2 、 R^3 及び Y^2 の一部は、互いに結合して環状構造を形成していてもよく； M^1 は、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属である)で表されることを特徴とする。

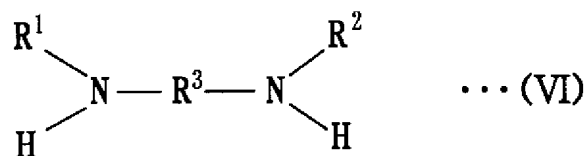
【0023】

また、本発明の重合開始剤の製造方法においては、一般に知られているシリル化条件を

用いることができ、即ち、本発明の重合開始剤の製造方法は、

(i) 下記式 (VI) :

【化 4】

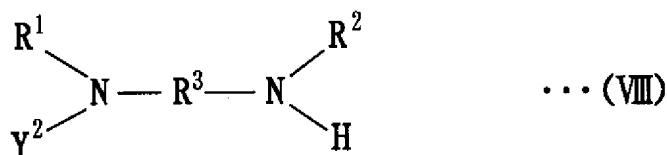


(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、上記と同義であり、 R^1 、 R^2 及び R^3 の一部は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい) で表されるジアミン化合物に、好ましくは、下記式 (VII) :



(式中、 Y^2 は、上記と同義であり； X^2 は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 のチオアルキル基、シアノ基及びトリフルオロメチルスルホニル基からなる群から選択される 1 つであり、更に好ましくは、ハロゲン原子である) で表されるシリル化合物を加えて、下記式 (VIII) :

【化 5】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び Y^2 は、上記と同義であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び Y^2 の一部は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい) で表されるシリル化ジアミン化合物を生成させ、

(ii) 該シリル化ジアミン化合物に、有機アルカリ金属化合物若しくは有機アルカリ土類金属化合物を加えて、上記式 (V) で表される重合開始剤を生成させることを特徴とする。なお、上記式 (V) の重合開始剤を生成する際には、上記式 (VIII) のシリル化ジアミン化合物を適切な手法で精製した後に用いても、式 (VIII) のシリル化ジアミン化合物の反応粗製物溶液のまま用いてもよい。

【0024】

また、本発明の変性共役ジエン系重合体の第 1 の製造方法は、

(i) 上記式 (VI) で表されるジアミン化合物に上記式 (VII) で表されるシリル化合物を加えて、上記式 (VIII) で表されるシリル化ジアミン化合物を生成させ、

(ii) 該シリル化ジアミン化合物に有機アルカリ金属化合物若しくは有機アルカリ土類金属化合物を加えて、上記式 (V) で表される重合開始剤を生成させ、

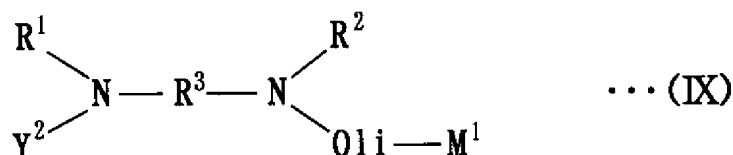
(iii) 該重合開始剤を用い、共役ジエン化合物を、又は共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物を重合することを特徴とする。なお、上記式 (V) の重合開始剤を生成する際には、上記式 (VIII) のシリル化ジアミン化合物を適切な手法で精製した後に用いても、式 (VIII) のシリル化ジアミン化合物の反応粗製物溶液のまま用いてもよい。

【0025】

本発明の変性共役ジエン系重合体の第2の製造方法は、

- (i) 上記式(VI)で表されるジアミン化合物に上記式(VII)で表されるシリル化合物を加えて、上記式(VIII)で表されるシリル化ジアミン化合物を生成させ、
- (ii) 該シリル化ジアミン化合物に有機アルカリ金属化合物若しくは有機アルカリ土類金属化合物を加えて、上記式(V)で表される重合開始剤を生成させ、
- (iii) 該重合開始剤を、共役ジエン化合物を含む溶液に加えて下記式(IX)：

【化6】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 Y^2 及び M^1 は、上記と同義であり； R^1 、 R^2 、 R^3 及び Y^2 の一部は、互いに結合して環状構造を形成していてもよく；Oliは、3～300個の共役ジエン化合物が重合してなるオリゴマー又はポリマー部分である)で表される低分子量重合体を生成させ、

(iv) 該低分子量重合体を、共役ジエン化合物を含む溶液又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを含む溶液に加えることを特徴とする。なお、上記式(V)の重合開始剤を生成する際には、上記式(VIII)のシリル化ジアミン化合物を適切な手法で精製した後に用いても、式(VIII)のシリル化ジアミン化合物の反応粗製物溶液のまま用いてもよい。

【0026】

本発明の変性共役ジエン系重合体の第3の製造方法は、

- (i) 上記式(VI)で表されるジアミン化合物に上記式(VII)で表されるシリル化合物を加えて、上記式(VIII)で表されるシリル化ジアミン化合物を生成させ、
- (ii) 該シリル化ジアミン化合物を、共役ジエン化合物を含む溶液又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを含む溶液に加え、
- (iii) 該溶液に更に有機アルカリ金属化合物若しくは有機アルカリ土類金属化合物を加えることを特徴とする。

【0027】

更に、本発明のゴム組成物は、上記変性共役ジエン系重合体をゴム成分として含むことを特徴とする。

【0028】

本発明のゴム組成物の好適例においては、前記変性共役ジエン系重合体の含有率がゴム成分中10質量%以上である。

【0029】

また、本発明のゴム組成物は、硫黄架橋性であるのが好ましい。

【0030】

本発明のゴム組成物は、前記ゴム成分100質量部に対して、カーボンブラック及び／又は無機充填剤を合計10～100質量部配合してなるのが好ましい。ここで、該ゴム組成物は、前記ゴム成分100質量部に対して、前記無機充填剤としてシリカを10～100質量部配合してなるのが更に好ましい。

【発明の効果】

【0031】

本発明によれば、2級アミンを分子中に2つ有するジアミン化合物の一方のアミンを、

シリル化剤で保護した後に、有機アルカリ金属化合物若しくは有機アルカリ土類金属化合物を加えて生成させた、重合活性を失うことなく、共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物を重合でき、更に重合体の重合開始末端に活性アミノプロトンを導入できる新規重合開始剤を提供できる。また、かかる重合開始剤を用いて製造した、重合体の重合開始末端に活性アミノプロトンを有し得る新規変性共役ジエン系重合体を提供できる。また、上記重合開始剤及び変性共役ジエン系重合体の製造方法、並びに上記変性共役ジエン系重合体が含まれる、低発熱性に優れたゴム組成物を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0032】

＜変性共役ジエン系重合体＞

以下に、本発明の変性共役ジエン系重合体を詳細に説明する。本発明の変性共役ジエン系重合体は、共役ジエン化合物の単独重合体、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体であって、上記式(1)で表されることを特徴とする。式(1)の変性共役ジエン系重合体は、分子中に窒素原子を少なくとも2つ有し、充填剤との相互作用に優れ、該変性共役ジエン系重合体をゴム組成物のゴム成分として用いることで、ゴム組成物の低発熱性を改善でき、該ゴム組成物をタイヤに用いることで、タイヤの転がり抵抗を低減することができる。また、式(1)中の Z^1 がアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属である変性共役ジエン系重合体は、カルバニオン反応性化合物として変性剤を用いることで、該変性剤で変性することで、両末端変性変性共役ジエン系重合体となる。該両末端変性変性共役ジエン系重合体は、重合開始末端に加えて、重合活性末端も変性されているため、充填剤との相互作用に更に優れる。更に、式(1)中の Y^1 が水素原子である変性共役ジエン系重合体は、分子中に活性アミノプロトンを有するため、カーボンブラック及びシリカの双方に対して特に優れた相互作用を示す。

【0033】

式(1)において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して炭素数1～20のアルキル基若しくはアリール基、置換シリル基又は水素原子であり、炭素数1～20のアルキル基若しくはアリール基であるのが好ましい。上記アルキル基は、直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。また、上記アリール基は、芳香環上に低級アルキル基等の置換基を有していてもよく、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられる。更に、上記置換シリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、メチルジエチルシリル基、ジメチルエチルシリル基等のトリアルキルシリル基が好ましい。上記 R^1 及び R^2 は、それぞれ同一でも、異なってもよい。

【0034】

式(1)において、 R^3 は、炭素数1～12のアルキレン基又はアリーレン基であるが、活性プロトンを有さない限り、ヘテロ原子を含んでもよい。上記アルキレン基は直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであってもよいが、特に直鎖状のものが好適である。該直鎖状アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基等が挙げられる。また、上記アリーレン基は、芳香環上に低級アルキル基等の置換基を有していてもよく、例えば、フェニレン基、キシリレン基、ナフチレン基等が挙げられる。なお、上記ヘテロ原子としては、O、S、P等が挙げられる。

【0035】

式(1)において、 Y^1 は、置換シリル基又は水素原子である。該置換シリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、メチルジエチルシリル基、ジメチルエチルシリル基等のトリアルキルシリル基が好ましく、トリメチルシリル基が特に好ましい。式(1)中の Y^1 が水素原子の場合、式(1)の変性共役ジエン系重合体は、重合開始末端に活性アミノプロトンを有し、カーボンブラック及びシリカとの相互作用に優れる。

【0036】

式(I)において、上記 R^1 、 R^2 、 R^3 及び Y^1 の一部は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。また、式(I)において、Polyは、共役ジエン化合物の単独重合体部分、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体部分である。

【0037】

式(I)において、 Z^1 は、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属、又はこれらがカルバニオン反応性化合物と反応して生成する残基、或いは水素である。ここで、アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、アルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム等が挙げられる。また、カルバニオン反応性化合物としては、重合反応停止剤や変性剤等が挙げられる。ここで、重合反応停止剤としては、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール(BHT)等が挙げられ、この場合、生成する残基は、水素原子となる。一方、カルバニオン反応性化合物として変性剤を用いる場合については、後述する。

【0038】

本発明の変性共役ジエン系重合体は、ムーニー粘度 $ML_{1+4}(100^\circ C)$ が10~150であるのが好ましい。変性共役ジエン系重合体のムーニー粘度 $ML_{1+4}(100^\circ C)$ が10未満では、該変性共役ジエン系重合体を含むゴム組成物の破壊特性等の力学特性が不十分となり、150を超えると、該変性共役ジエン系重合体と充填剤等の各種配合剤とを混練する際の作業性が著しく悪化する。

【0039】

また、本発明の変性共役ジエン系重合体は、数平均分子量(M_n)が50,000~500,000であるのが好ましい。変性共役ジエン系重合体の数平均分子量が50,000未満では、変性共役ジエン系重合体を含むゴム組成物の加硫後の破壊特性や耐摩耗性が低下し、500,000を超えると、変性共役ジエン系重合体を含むゴム組成物の作業性が悪化して、混練りが困難となる。

【0040】

<重合開始剤>

上記変性共役ジエン系重合体の製造に好適な本発明の重合開始剤は、上記式(V)で表される。上述のように、重合開始末端に官能基を導入する技術としては、ピペリジンの2級アミノプロトンのリチウム化して重合反応に用いる手法が知られているが、この手法では、2級アミノプロトンが重合活性点として変換されてしまうため、得られる重合体中に活性アミノプロトンは存在しない。一方、ピペラジン等のジアミン系化合物を単純にリチウム化して用いても、高次の会合体が形成され、不溶性の固体を生じるのみであり、重合活性を示さない。これに対して、本発明の重合開始剤においては、開始剤同士の会合体の形成を阻害すると共に、分子の極性の低下に伴う炭化水素溶媒への溶解性の向上を目的として、ジアミン系化合物の一方の活性アミノ基にシリル化剤を作用させて、該活性アミノ基を保護し、その後、他方の活性アミノプロトンを適切な有機アルカリ金属化合物若しくは有機アルカリ土類金属化合物で処理するため、十分な重合活性を発現させることができる。また、該重合開始剤を用いて製造した重合体中には、Si-N結合が存在するが、重合停止後に速やかに加水分解されるため、容易に活性アミノ基として再生することが可能であり、活性アミノ基を重合開始末端側に有する目的の変性共役ジエン系重合体を容易に得ることができる。

【0041】

式(V)の重合開始剤において、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、式(I)中の R^1 、 R^2 及び R^3 と同じである。また、 Y^2 は、置換シリル基であり、該置換シリル基は、式(I)中の Y^1 で述べた置換シリル基と同じであり、一方、 M^1 は、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属であり、該アルカリ金属及びアルカリ土類金属は、式(I)中の Z^1 で述べたアルカリ金属及びアルカリ土類金属と同じである。更に、式(V)中の R^1 、 R^2 、 R^3 及び Y^2 の一部は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

【0042】

<重合開始剤の製造方法>

上記重合開始剤の製造方法としては、(第1工程)上記式(VI)で表されるジアミン化合物に、上記式(VII)で表されるシリル化合物を加えて、上記式(VIII)で表されるシリル化ジアミン化合物を生成させ、(第2工程)該シリル化ジアミン化合物に、有機アルカリ金属化合物若しくは有機アルカリ土類金属化合物を加えて、上記式(V)で表される重合開始剤を生成させる方法が好ましい。但し、上記重合開始剤は、重合反応系中で生成させてもよい。

【0043】

式(VI)のジアミン化合物において、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、式(I)で述べたのと同じであり、該 R^1 、 R^2 及び R^3 の一部は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。ここで、式(VI)のジアミン化合物として、具体的には、N,N'-ジメチル-1,2-ジアミノエタン、N,N'-ジメチル-1,3-ジアミノプロパン、N,N'-ジメチル-1,4-ジアミノブタン、N,N'-ジメチル-1,5-ジアミノペンタン、N,N'-ジメチル-1,6-ジアミノヘキサン、N,N'-ジメチル-1,7-ジアミノヘプタン、イミダゾリジン、ピラゾリジン、ピペラジン、1,2-ビス(4-ピペリジル)エタン、1,3-ビス(4-ピペリジル)プロパン、1,4-ビス(4-ピペリジル)ブタン等が挙げられる。

【0044】

上記式(VII)のシリル化合物は、上記ジアミン化合物の一方の活性アミノ基を保護するためのシリル化剤であり、式(VII)中の Y^2 は、式(V)の Y^2 と同じであり、式(VII)中の X^2 は、ハロゲン原子、炭素数1~20のチオアルキル基($-SR$: Rはアルキル基)、シアノ基($-C\equiv N$)及びトリフルオロメチルスルホニル基($-OSO_2CF_3$)からなる群から選択される1つで、好ましくはハロゲン原子であり、該ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子等が挙げられ、これらの中でも、塩素原子が好ましい。なお、式(VII)のシリル化合物として、具体的には、クロロトリメチルシラン、クロロトリエチルシラン、クロロメチルジエチルシラン、クロロジメチルエチルシラン等のクロロトリアルキルシラン、及び1,2-ビス(クロロジメチルシリル)エタンが好ましく、これらの中でも、クロロトリメチルシランが特に好ましい。

【0045】

また、有機アルカリ金属化合物及び有機アルカリ土類金属化合物は、上記アルカリ金属及びアルカリ土類金属の有機金属化合物であり、それらの中でも、有機リチウム化合物が好ましい。該有機リチウム化合物としては、エチルリチウム、n-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-オクチルリチウム、n-デシルリチウム、フェニルリチウム、2-ナフチルリチウム、2-ブチル-フェニルリチウム、4-フェニル-ブチルリチウム、シクロヘキシルリチウム、シクロペンチルリチウム等が挙げられ、これらの中でも、エチルリチウム、n-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-オクチルリチウム、n-デシルリチウム等のアルキルリチウムが好ましく、n-ブチルリチウムが特に好ましい。

【0046】

上記重合開始剤の製造方法の第1工程では、上記式(VI)のジアミン化合物に、上記式(VII)のシリル化合物を加えることで、式(VIII)のシリル化ジアミン化合物が生成する。式(VIII)中の R^1 、 R^2 及び R^3 は、式(I)で述べたのと同じであり、また、式(VIII)中の Y^2 は、式(V)の Y^2 と同じであり、これら R^1 、 R^2 、 R^3 及び Y^2 の一部は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。ここで、式(VI)のジアミン化合物に含まれる活性アミノプロトン1molに対して、式(VII)のシリル化合物を1.0mol以上使用するのが好ましい。また、第1工程は、式(VI)のジアミン化合物のシリル化反応を促進するために、上記有機アルカリ金属化合物若しくは有機アルカリ土類金属化合物の存在下で行ってもよく、この場合、式(VI)のジアミン化合物に含まれる活性アミノプロトン1molに対して、有機アルカリ金属化合物若しくは有機アルカリ土類金属化合物を1.0mol以上使用するのが好ましい。

【0047】

次に、第2工程で、上記式(VIII)のシリル化ジアミン化合物に、上記有機アルカリ金属

化合物若しくは有機アルカリ土類金属化合物を加えて、上記式(V)で表される本発明の重合開始剤を生成させる。なお、第1工程で有機アルカリ金属化合物又は有機アルカリ土類金属化合物を用いた場合、第2工程で用いる有機アルカリ金属化合物及び有機アルカリ土類金属化合物は、第1工程で用いたものと同じであっても、異なってもよい。ここで、第2工程では、式(VIII)のシリル化ジアミン化合物1molに対して、有機アルカリ金属化合物若しくは有機アルカリ土類金属化合物を1.0mol以上使用するのが好ましい。

【0048】

上記重合開始剤の調製は、窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気下で、 $-20\sim 80^{\circ}\text{C}$ で行うのが好ましく、室温で実施するのが更に好ましい。また、上記重合開始剤の調製は、溶媒中で行うのが好ましく、該溶媒としては、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒が挙げられる。

【0049】

<変性共役ジエン系重合体の製造方法>

本発明の変性共役ジエン系重合体の製造方法としては、上記重合開始剤を予備調製して用いる第1の製造方法と、予備調製した上記重合開始剤に共役ジエン化合物を少量加えて少量重合した後に用いる第2の製造方法と、重合開始剤を重合系(in situ)で調製して使用する第3の製造方法が挙げられる。なお、上記重合開始剤の使用量は、単量体100g当たり0.2~20mmolの範囲が好ましい。

【0050】

第2の製造方法においては、上記のようにして調製した重合開始剤を共役ジエン化合物を含む溶液に加えて、上記式(IX)で表され、一方の末端が重合開始剤に由来するジアミン化合物の残基であり、もう一方の末端が重合活性末端である低分子量重合体を生成させ、該低分子量重合体を、共役ジエン化合物を含む溶液又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを含む溶液に加えて、変性共役ジエン系重合体を得る。ここで、重合開始剤を共役ジエン化合物を含む溶液に加えて、式(IX)の低分子量重合体を生成させ、重合開始剤として該低分子量重合体を用いた場合、重合開始剤の重合溶媒への溶解性を向上させることができる。なお、式(IX)中の R^1 、 R^2 及び R^3 は、式(I)で述べたのと同じであり、また、式(IX)中の Y^2 は、式(V)の Y^2 と同じであり、これら R^1 、 R^2 、 R^3 及び Y^2 の一部は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。また、式(IX)中の M^1 は、式(V)の M^1 と同じである。また、式(IX)中のO1iは、3~300個の共役ジエン化合物が重合してなるオリゴマー又はポリマー部分であり、式(I)中のPolyよりも、分子量が小さく、開始剤の重合溶媒への溶解性を向上させる機能を果たす。

【0051】

第3の製造方法においては、上記のようにして調製した式(VIII)のシリル化ジアミン化合物を、共役ジエン化合物を含む溶液又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを含む溶液に加え、更に該溶液に有機アルカリ金属化合物若しくは有機アルカリ土類金属化合物を加えて、本発明の変性共役ジエン系重合体を得る。なお、シリル化ジアミン化合物の調製に有機アルカリ金属化合物又は有機アルカリ土類金属化合物を用いた場合、重合反応系に添加する有機アルカリ金属化合物及び有機アルカリ土類金属化合物は、シリル化ジアミン化合物の調製に用いたものと同じでも異なってもよい。

【0052】

なお、これら変性共役ジエン系重合体の製造に用いる式(VI)のジアミン化合物、式(VII)のシリル化合物、式(VIII)のシリル化ジアミン化合物、有機アルカリ金属化合物及び有機アルカリ土類金属化合物については、重合開始剤の製造で述べた通りである。

【0053】

上記変性共役ジエン系重合体は、共役ジエン化合物の単独重合体、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体であるため、本発明の変性共役ジエン系重合体の製造方法に用いる単量体としては、共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物が挙げられる。ここで、単量体としての共役ジエン化合物としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、

1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、2-フェニル-1,3-ブタジエン、1,3-ヘキサジエン等が挙げられ、これらの中でも、1,3-ブタジエン及びイソプレンが好ましく、1,3-ブタジエンが特に好ましい。これら共役ジエン化合物は、単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。一方、単量体としての上記芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、3-ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、ジビニルベンゼン、4-シクロヘキシルスチレン及び2,4,6-トリメチルスチレン等が挙げられ、これらの中でもスチレンが好ましい。これら芳香族ビニル化合物は、単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、上述した本発明の変性共役ジエン系重合体は、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体であるのが好ましく、スチレン-ブタジエン共重合体であるのが更に好ましい。

【0054】

上記変性共役ジエン系重合体は、溶液重合、気相重合、バルク重合のいずれで製造してもよいが、溶液重合で製造するのが好ましい。変性共役ジエン系重合体を溶液重合で製造する場合、例えば、重合反応に不活性な炭化水素溶媒中で、共役ジエン化合物単独で、又は共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物との混合物を重合させることで、変性共役ジエン系重合体が得られる。ここで、重合反応に不活性な炭化水素溶媒としては、プロパン、*n*-ブタン、イソブタン、*n*-ペンタン、イソペンタン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、プロペン、1-ブテン、イソブテン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等が挙げられ、これらの中でも、シクロヘキサンが好ましい。これら溶媒は、単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

【0055】

本発明の変性共役ジエン系重合体の製造は、ランダマイザーの存在下で実施してもよい。該ランダマイザーは、生成する重合体のマイクロ構造を制御することができ、例えば、単量体としてブタジエンを用いた重合体のブタジエン単位の1,2-結合含量を制御したり、単量体としてスチレンとブタジエンを用いた共重合体のブタジエン単位とスチレン単位とをランダム化する等の作用を有する。上記ランダマイザーは、任意の段階で添加することができる。該ランダマイザーとしては、ジメトキシベンゼン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジテトラヒドロフリルプロパン、トリエチルアミン、ピリジン、*N*-メチルモルホリン、*N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン、1,2-ジビペリジノエタン、カリウム-*t*-アミレート、カリウム-*t*-ブトキシド、ナトリウム-*t*-アミレート等が挙げられる。これらランダマイザーの使用量は、重合開始剤1molに対して0.01~100molの範囲が好ましい。

【0056】

上記変性共役ジエン系重合体を溶液重合で製造する場合、溶液中の上記単量体の濃度は、5~50質量%の範囲が好ましく、10~30質量%の範囲が更に好ましい。なお、単量体として、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物を併用する場合、単量体混合物中の芳香族ビニル化合物の含有率は、3~50質量%の範囲が好ましく、4~45質量%の範囲が更に好ましい。また、重合形式は特に限定されず、回分式でも連続式でもよい。

【0057】

本発明の変性共役ジエン系重合体の製造方法における重合温度は、0~150℃の範囲が好ましく、20~130℃の範囲が更に好ましい。また、重合は、発生圧力下で実施できるが、通常は、使用する単量体を実質的に液相に保つのに十分な圧力下で行うのが好ましい。ここで、重合反応を発生圧力より高い圧力下で実施する場合、反応系を不活性ガスで加圧するのが好ましい。また、重合に使用する単量体、重合開始剤、溶媒等の原材料は、水、酸素、二酸化炭素、プロトン性化合物等の反応阻害物質を予め除去したものをを用いるのが好ましい。

【0058】

<変性剤による変性>

上記重合開始剤を用いて、共役ジエン化合物を重合、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを共重合することで、重合開始末端にジアミン化合物に由来する官能基を有し、もう一方の末端が重合活性末端であるリビングポリマー、即ち、式(I)中の Z^1 がアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属である重合体が得られる。ここで、該重合活性末端を重合停止剤で失活させてもよいが、変性剤で変性することで、両末端変性共役ジエン系重合体が得られる。変性剤としては、カルバニオン反応性化合物を用いることができ、この場合、式(I)中の Z^1 がカルバニオン反応性化合物と反応して生成する残基である重合体が得られる。

【0059】

上記重合活性末端の変性に用いるカルバニオン反応性化合物としては、カルバニオン反応部位として $C=X$ 及びエポキシ基の少なくとも一種と含窒素官能基とを含む化合物、並びに、ケイ素原子含有化合物及びスズ原子含有化合物等が挙げられる。ここで、上記 $C=X$ 及びエポキシ基の少なくとも一種と含窒素官能基とを含む化合物としては、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、4-ジエチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-ジメチルアミノベンズアルデヒド、4-ジエチルアミノベンズアルデヒド、1,1-ビス(4-ジメチルアミノフェニル)エチレン、1,1-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)エチレン、1,1-ジメトキシトリメチルアミン、4-ジメチルアミノベンジリデンアニリン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、4-ピリジルアミド、4-ピリジル-エチレンオキシド、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、ジシクロヘキシルカルボジイミド、 ϵ -カプロラクタム、N-メチル- ϵ -カプロラクタム、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルピロリドン、フェニルイソシアネート、フェニルチオイソシアネート及びジイソシアナートジフェニルメタン等が挙げられ、これらの中でも、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4-ビニルピリジン及び1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンが好ましい。

【0060】

また、変性剤としての上記ケイ素原子含有化合物及びスズ原子含有化合物としては、上記式(II)で表されるカップリング剤が好ましい。式(II)のカップリング剤で変性した共役ジエン系重合体は、少なくとも一種のスズ-炭素結合又はケイ素-炭素結合を有する。式(II)において、 R^4 は、それぞれ独立して炭素数1~20のアルキル基、炭素数3~20のシクロアルキル基、炭素数6~20のアリール基又は炭素数7~20のアラルキル基であり、該 R^4 として、具体的には、メチル基、エチル基、n-ブチル基、ネオフィル基、シクロヘキシル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられる。また、 Z^2 は、スズ又はケイ素であり、 X^1 は、それぞれ独立して塩素又は臭素であり、aは0~3の整数で、bは1~4の整数であり、但し、 $a+b=4$ である。式(II)のカップリング剤としては、四塩化スズ、 R^4SnCl_3 、 $R^4_2SnCl_2$ 、 R^4_3SnCl 等が好ましく、四塩化スズが特に好ましい。

【0061】

また、変性剤としての上記ケイ素原子含有化合物としては、上記式(III)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物、上記式(IV)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物及びそれらの部分縮物も好ましい。

【0062】

式(III)において、 A^1 における官能基の中で、イミンはケチミン、アルジミン、アミジンを包含し、(チオ)カルボン酸エステルは、アクリレートやメタクリレート等の不飽和カルボン酸エステルを包含し、非環状三級アミンは、N,N-二置換アニリン等のN,N-二置換芳香族アミンを包含し、また環状三級アミンは、環の一部として(チオ)エーテルを含むことができる。また、(チオ)カルボン酸の金属塩の金属としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、Al、Sn、Zn等を挙げることができる。

【0063】

R⁵のうちの二価の不活性炭化水素基としては、炭素数1～20のアルキレン基が好ましい。該アルキレン基は直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであってもよいが、特に直鎖状のものが好適である。該直鎖状アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基等が挙げられる。

【0064】

また、R⁶及びR⁷としては、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数6～18のアリール基、炭素数7～18のアラルキル基等が挙げられる。ここで、上記アルキル基及びアルケニル基は直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ビニル基、プロペニル基、アリル基、ヘキセニル基、オクテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。また、上記アリール基は、芳香環上に低級アルキル基等の置換基を有していてもよく、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられる。更に、上記アラルキル基は、芳香環上に低級アルキル基等の置換基を有していてもよく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。

【0065】

式(III)において、nは0～2の整数であるが、0が好ましく、また、この分子中には活性プロトン及びオニウム塩を有しないことが必要である。

【0066】

式(III)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、例えば(チオ)エポキシ基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物として、2-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、2-グリシドキシエチルトリエトキシシラン、(2-グリシドキシエチル)メチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)メチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル(メチル)ジメトキシシラン及びこれらの化合物におけるエポキシ基をチオエポキシ基に置き換えたものを挙げることができるが、これらの中でも、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン及び3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランが特に好ましい。

【0067】

また、イミン基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物として、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(1-メチルエチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-エチリデン-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(1-メチルプロピリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(4-N,N-ジメチルアミノベンジリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(シクロヘキシリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン及びこれらのトリエトキシシリル化合物に対応するトリメトキシシリル化合物、メチルジエトキシシリル化合物、エチルジエトキシシリル化合物、メチルジメトキシシリル化合物、エチルジメトキシシリル化合物等を挙げることができるが、これらの中でも、N-(1-メチルプロピリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン及びN-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミンが特に好ましい。

【0068】

更に、イミン(アミジン)基含有化合物としては、1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-4,5-ジヒドロイミダゾール、1-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-4,5-ジヒドロイミダゾール、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾール、N-(3-イソプロポキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾール、N-(3-メチルジエトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾール等が挙げられ、これらの中でも、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾールが好ましい。

【0069】

また更に、カルボン酸エステル基含有化合物としては、3-メタクリロイロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロイロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロイロキシプロピルトリイソプロポキシシランなどが挙げられ、これらの中でも、3-メタクリロイロキシプロピルトリメトキシシランが好ましい。

【0070】

また、イソシアネート基含有化合物としては、3-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナトプロピルメチルジエトキシシラン、3-イソシアナトプロピルトリイソプロポキシシランなどが挙げられ、これらの中でも、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシランが好ましい。

【0071】

更に、カルボン酸無水物含有化合物としては、3-トリエトキシシリルプロピルコハク酸無水物、3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物、3-メチルジエトキシシリルプロピルコハク酸無水物等が挙げられ、これらの中でも、3-トリエトキシシリルプロピルコハク酸無水物が好ましい。

【0072】

また、環状三級アミン基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(トリエトキシ)シラン、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(トリメトキシ)シラン、(1-ヘキサメチレンイミノ)メチル(トリメトキシ)シラン、(1-ヘキサメチレンイミノ)メチル(トリエトキシ)シラン、2-(1-ヘキサメチレンイミノ)エチル(トリエトキシ)シラン、2-(1-ヘキサメチレンイミノ)エチル(トリメトキシ)シラン、3-(1-ピロリジニル)プロピル(トリエトキシ)シラン、3-(1-ピロリジニル)プロピル(トリメトキシ)シラン、3-(1-ヘプタメチレンイミノ)プロピル(トリエトキシ)シラン、3-(1-ドデカメチレンイミノ)プロピル(トリエトキシ)シラン、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(ジエトキシ)メチルシラン、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(ジエトキシ)エチルシラン、3-[10-(トリエトキシシリル)デシル]-4-オキサゾリン等が挙げられ、これらの中でも、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(トリエトキシ)シラン及び(1-ヘキサメチレンイミノ)メチル(トリメトキシ)シランが好ましい。

【0073】

更に、非環状三級アミン基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、3-ジメチルアミノプロピル(トリエトキシ)シラン、3-ジメチルアミノプロピル(トリメトキシ)シラン、3-ジエチルアミノプロピル(トリエトキシ)シラン、3-ジエチルアミノプロピル(トリメトキシ)シラン、2-ジメチルアミノエチル(トリエトキシ)シラン、2-ジメチルアミノエチル(トリメトキシ)シラン、3-ジメチルアミノプロピル(ジエトキシ)メチルシラン、3-ジブチルアミノプロピル(トリエトキシ)シラン等が挙げられ、これらの中でも、3-ジエチルアミノプロピル(トリエトキシ)シラン及び3-ジメチルアミノプロピル(トリエトキシ)シランが好ましい。

【0074】

また更に、その他のヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、2-(トリメトキシシリルエチル)ピリジン、2-(トリエトキシシリルエチル)ピリジン、2-シアノエチルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0075】

上記式(III)のヒドロカルビルオキシシラン化合物は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、上記ヒドロカルビルオキシシラン化合物の部分縮合物も用いることができる。

【0076】

式(IV)において、R⁸及びR⁹については、それぞれ上記式(III)におけるR⁶及びR⁷について説明したとおりである。

【0077】

式(IV)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、テトラ-*sec*-ブトキシシラン、テトラ-*tert*-ブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロビルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン等が挙げられ、これらの中でも、テトラエトキシシランが特に好ましい。

【0078】

式(IV)のヒドロカルビルオキシシラン化合物は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、これらヒドロカルビルオキシシラン化合物の部分縮合物を用いることもできる。

【0079】

上記変性剤による重合活性末端の変性反応は、溶液反応で行うのが好ましく、該溶液中には、重合時に使用した単量体が含まれていてもよい。また、変性反応の反応形式は特に制限されず、バッチ式でも連続式でもよい。更に、変性反応の反応温度は、反応が進行する限り特に限定されず、重合反応の反応温度をそのまま採用してもよい。

【0080】

また、本発明の変性共役ジエン系重合体は、重合開始側の活性アミノ基を用いて、複数のイソシアネート基を有する化合物及びその縮合物からなる群から選択される少なくとも一種のイソシアネート化合物で更に変性してもよい。該イソシアネート化合物による重合開始末端の変性反応は、溶液反応で行うのが好ましく、該溶液中には、重合時に使用した単量体が含まれていてもよい。なお、反応溶液には、上記活性アミノ基を有する重合体以外に、活性プロトンを有する化合物を混入しないのが好ましい。また、重合活性末端側は、イソシアネート基に対して不活性であるのが好ましいため、Z¹は、重合停止剤や変性剤等のカルバニオン反応性化合物と反応して生成する残基であるのが好ましい。また、重合開始末端側の変性反応の反応形式は特に制限されず、バッチ式でも連続式でもよい。更に、変性反応の反応温度は、反応が進行する限り特に限定されず、重合反応の反応温度をそのまま採用してもよい。

【0081】

<ゴム組成物>

本発明のゴム組成物は、ゴム成分として上述の変性共役ジエン系重合体を含む。ここで、ゴム成分中の該変性共役ジエン系重合体の含有率は、10質量%以上であるのが好ましい。ゴム成分中の変性共役ジエン系重合体の含有率が10質量%未満では、充填剤の分散性を改良する効果が小さく、ゴム組成物の低発熱性を改善する効果が小さい。なお、本発明のゴム組成物において、上記変性共役ジエン系重合体以外のゴム成分としては、天然ゴム(NR)の他、未変性のスチレン-ブタジエン共重合体(SBR)、ポリブタジエンゴム(BR)、ポリイソプレンゴム(IR)、ブチルゴム(IIR)、エチレン-プロピレン共重合体等を用いることができ、これらの中でも、天然ゴムが好ましい。これらゴム成分は、1種単独でも、2種以上のブレンドとして用いてもよい。

【0082】

本発明のゴム組成物は、架橋剤として硫黄を含むのが好ましく、この場合、該ゴム組成物は、硫黄架橋性となる。ゴム組成物を硫黄で架橋することで、タイヤやベルト等のゴム製品に用いるのに好適な強度をゴム組成物に付与することができる。

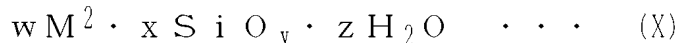
【0083】

本発明のゴム組成物は、充填剤としてカーボンブラック及び／又は無機充填剤を上記ゴム成分100質量部に対して合計10~100質量部配合してなるのが好ましい。カーボンブラック及び無機充填剤の配合量がゴム成分100質量部に対して合計10質量部未満では、ゴム組

成物の破壊特性及び耐摩耗性が低下し、100質量部を超えると、ゴム組成物の作業性が悪化する。ここで、カーボンブラックとしては、FEF，SRF，HAF，ISAF，SAFグレードのものが好ましく、HAF，ISAF，SAFグレードのものが更に好ましい。

【0084】

上記無機充填剤としては、シリカ及び下記式(X)：



(式中、 M^2 は、アルミニウム、マグネシウム、チタン、カルシウム、及びジルコニウムからなる群から選ばれる金属、これらの金属の酸化物又は水酸化物、及びそれらの水和物、またはこれらの金属の炭酸塩から選ばれる少なくとも一種であり；w、x、y及びzは、それぞれ1～5の整数、0～10の整数、2～5の整数及び0～10の整数である)で表される無機化合物が挙げられる。なお、式(X)において、x、zがともに0である場合、該無機化合物は、アルミニウム、マグネシウム、チタン、カルシウム及びジルコニウムから選ばれる少なくとも1つの金属、金属酸化物又は金属水酸化物となる。

【0085】

上記式(X)で表わされる無機化合物としては、 γ -アルミナ、 α -アルミナ等のアルミナ(Al_2O_3)；ペーサイト、ダイアスポア等のアルミナー水和物($Al_2O_3 \cdot H_2O$)；ギブサイト、バイヤライト等の水酸化アルミニウム $[Al(OH)_3]$ ；炭酸アルミニウム $[Al_2(CO_3)_3]$ 、水酸化マグネシウム $[Mg(OH)_2]$ 、酸化マグネシウム(MgO)、炭酸マグネシウム($MgCO_3$)、タルク($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、アタパルジャイト($5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot 9H_2O$)、チタン白(TiO_2)、チタン黒(TiO_{2n-1})、酸化カルシウム(CaO)、水酸化カルシウム $[Ca(OH)_2]$ 、酸化アルミニウムマグネシウム($MgO \cdot Al_2O_3$)、クレー($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、カオリン($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)、パイロフィライト($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、ペントナイト($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$)、ケイ酸アルミニウム(Al_2SiO_5 、 $Al_4 \cdot 3SiO_4 \cdot 5H_2O$ 等)、ケイ酸マグネシウム(Mg_2SiO_4 、 $MgSiO_3$ 等)、ケイ酸カルシウム(Ca_2SiO_4 等)、ケイ酸アルミニウムカルシウム($Al_2O_3 \cdot CaO \cdot 2SiO_2$ 等)、ケイ酸マグネシウムカルシウム($CaMgSiO_4$)、炭酸カルシウム($CaCO_3$)、酸化ジルコニウム(ZrO_2)、水酸化ジルコニウム $[ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O]$ 、炭酸ジルコニウム $[Zr(CO_3)_2]$ 、各種ゼオライトのように電荷を補正する水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む結晶性アルミノケイ酸塩等が挙げられる。

【0086】

上記無機充填剤の中でも、特にシリカが好ましい。充填剤としてシリカを配合することで、ゴム組成物の湿潤路面での性能を向上させることができる。ここで、シリカとしては、湿式シリカ及び乾式シリカ等が好ましく、湿式シリカが更に好ましい。該シリカの配合量は、上記ゴム成分100質量部に対して10～100質量部の範囲が好ましい。シリカの配合量がゴム成分100質量部に対して10質量部未満では、ゴム組成物の破壊特性及び耐摩耗性が低下し、100質量部を超えると、ゴム組成物の作業性が悪化する。

【0087】

本発明のゴム組成物には、上記ゴム成分、硫黄等の架橋剤、カーボンブラック及びシリカ等の充填剤の他に、ゴム工業界で通常使用される配合剤、例えば、老化防止剤、軟化剤、シランカップリング剤、加硫促進剤、加硫促進助剤等を、本発明の目的を害しない範囲内で適宜選択して配合することができる。これら配合剤は、市販品を好適に使用することができる。本発明のゴム組成物は、少なくとも変性共役ジエン系重合体を含むゴム成分に、必要に応じて適宜選択した各種配合剤を配合して、混練り、熱入れ、押出等することにより製造することができる。

【0088】

本発明のゴム組成物は、タイヤ、ベルト等のゴム製品に使用できる。これらの中でも、本発明のゴム組成物は、タイヤの各種ゴム部材に好適であり、タイヤのトレッドとして特

に好適である。

【0089】

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

【実施例】

【0090】

<製造実施例1>

(重合開始剤溶液Aの調製)

不活性ガス気流下にて、テフロン（登録商標）攪拌子を備え十分に乾燥した100mLのナス型フラスコに、N,N'-ジメチル-1,6-ジアミノヘキサン 5.75mmolを加え、テトラヒドロフラン 10mLに溶解させた。次に、該溶液をマグネティックスターラーにて激しく攪拌しながら、n-ブチルリチウム 5.75mmolを滴下した。この溶液にクロロトリメチルシラン 5.75mmolを加え、室温にて30分間攪拌した。生成した固体をP T F E フィルターにて濾別した後、15mLの濾液を十分に乾燥した150mLの耐圧ガラス瓶に仕込み、ゴム栓付王冠にて封栓した。この溶液に、テトラメチルエチレンジアミン 4.23mmol、n-ブチルリチウム 4.23mmolを順次加え、十分に攪拌して、重合開始剤溶液Aを得た。

【0091】

(重合体Aの合成)

乾燥し、窒素置換した800mLの耐圧ガラス容器に、ブタジエンのシクロヘキサン溶液及びスチレンのシクロヘキサン溶液をブタジエン単量体 60g、スチレン単量体 15gとなるように加え、上記重合開始剤溶液A 11.7mLを加えた後、50℃で2.5時間重合反応を行った。この際の重合転化率は、ほぼ100%であった。その後、重合反応系に、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール（BHT）のイソプロパノール溶液（BHT濃度：5質量%）0.5mLを加えて、重合反応を停止させ、更に微量の塩酸及びBHTを含むイソプロパノール溶液中で再沈殿させた後、常法に従って乾燥して重合体Aを得た。得られた重合体Aの数平均分子量（ M_n ）及び分子量分布（ M_w/M_n ）、並びにムーニー粘度 $ML_{1+4}(100^\circ C)$ を下記の方法で測定した。結果を表1に示す。

【0092】

(1) 数平均分子量（ M_n ）及び分子量分布（ M_w/M_n ）

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー【GPC：東ソー製HLC-8020、カラム：東ソー製GMH-XL（2本直列）、検出器：示差屈折率計（RI）】で単分散ポリスチレンを基準として、重合体のポリスチレン換算の数平均分子量（ M_n ）及び重量平均分子量（ M_w ）を求め、分子量分布（ M_w/M_n ）を算出した。

【0093】

(2) ムーニー粘度 $ML_{1+4}(100^\circ C)$

東洋精機社製RLM-01型テスターを用いて、100℃にて重合体のムーニー粘度 $ML_{1+4}(100^\circ C)$ を測定した。

【0094】

<製造比較例1>

(重合体Bの合成)

上記重合体Aの合成において、重合開始剤溶液A 11.7mLを添加する代わりに、ヘキサメチレンイミン 0.75mmol、n-ブチルリチウム（n-BuLi）0.75mmol及びジテトラヒドロフリルプロパン 0.75mmolを順次加えた他は同様にして、重合体Bを製造した。得られた重合体Bの分析結果を表1に示す。

【0095】

<製造比較例2>

(重合体Cの合成)

乾燥し、窒素置換した800mLの耐圧ガラス容器に、ブタジエンのシクロヘキサン溶液及びスチレンのシクロヘキサン溶液をブタジエン単量体 60g、スチレン単量体 15gとなるように加え、該溶液にジテトラヒドロフリルプロパン 0.75mmolを加え、更にn-ブチルリチ

ウム（*n*-BuLi）0.75mmolを加えた後、50℃で1.5時間重合反応を行った。この際の重合転化率は、ほぼ100%であった。次に、重合反応系に、四塩化スズ 0.19mmolを加えた後、更に50℃で30分間変性反応を行った。その後、重合反応系に、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール（BHT）のイソプロパノール溶液（BHT濃度：5質量%）0.5mLを加えて、重合反応を停止させ、更に常法に従って乾燥して重合体Cを得た。得られた重合体Cの分析結果を表1に示す。

【0096】

<製造比較例3>

（重合体Dの合成）

乾燥し、窒素置換した800mLの耐圧ガラス容器に、ブタジエンのシクロヘキサン溶液及びスチレンのシクロヘキサン溶液をブタジエン単量体 60g、スチレン単量体 15gとなるように加え、該溶液にジテトラヒドロフリルプロパン 0.75mmolを加え、更に*n*-ブチルリチウム（*n*-BuLi）0.75mmolを加えた後、50℃で1.5時間重合反応を行った。この際の重合転化率は、ほぼ100%であった。その後、重合反応系に、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール（BHT）のイソプロパノール溶液（BHT濃度：5質量%）0.5mLを加えて、重合反応を停止させ、更に常法に従って乾燥して重合体Dを得た。得られた重合体Dの分析結果を表1に示す。

【0097】

<製造実施例2>

（重合体Eの合成）

上記重合体Aの合成において、BHTのイソプロパノール溶液を加える代わりに、四塩化スズ 0.19mmolを加えた後、更に50℃で30分間変性反応を行い、その後、BHTのイソプロパノール溶液を加えた他は同様にして重合体Eを合成した。

【0098】

<製造比較例4>

（重合体Fの合成）

上記重合体Bの合成において、BHTのイソプロパノール溶液を加える代わりに、四塩化スズ 0.19mmolを加えた後、更に50℃で30分間変性反応を行い、その後、BHTのイソプロパノール溶液を加えた他は同様にして重合体Fを合成した。

【0099】

【表1】

	Mn	Mw/Mn	ML ₁₊₄ (100℃)
重合体A	174×10 ³	1.20	22
重合体B	195×10 ³	1.08	28
重合体C	382×10 ³	1.68	80
重合体D	211×10 ³	1.04	24
重合体E	319×10 ³	1.87	76
重合体F	357×10 ³	1.71	74

【0100】

次に、上記重合体A～Dを用いて、表2に示す配合処方 of ゴム組成物を調製し、該ゴム組成物を160℃で15分間加硫して得た加硫ゴムの低ロス性を下記の方法で測定した。配合1のゴム組成物に対する結果を表3に、配合2のゴム組成物に対する結果を表4に、配合3のゴム組成物に対する結果を表5に示す。

【0101】

（3）低ロス性（低発熱性）

レオメトリックス社製の粘弾性測定装置を用いて、温度50℃、周波数15Hz、歪3%又は1

0%で $\tan \delta$ を測定し、配合1のゴム組成物については比較例3のゴム組成物の $\tan \delta$ を100として指数表示し、配合2のゴム組成物については比較例6のゴム組成物の $\tan \delta$ を100として指数表示し、配合3のゴム組成物については比較例9のゴム組成物の $\tan \delta$ を100として指数表示した。指数値が小さい程、低発熱性に優れることを示す。

【0102】

【表2】

(質量部)

	配合1	配合2	配合3
SBR *1	80	80	80
天然ゴム	20	20	20
カーボンブラックHAF	50	27	—
シリカ *2	—	27	55
アロマチックオイル	10	10	10
ステアリン酸	2	2	2
老化防止剤6C *3	1	1	1
シランカップリング剤 *4	—	2.5	5
亜鉛華	2.5	2.5	2.5
加硫促進剤D-G *5	0.3	0.7	1.4
加硫促進剤DM-P *6	0.5	1.2	2
加硫促進剤NS-P *7	0.5	0.6	0.7
硫黄	1.5	1.5	1.5

【0103】

*1 上記製造実施例1及び製造比較例1～3で製造した重合体A～D、使用した重合体の種類を表3～5に示す。

*2 日本シリカ工業製、ニップシールAQ。

*3 N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、大内新興化学(株)製、ノクラック6C。

*4 ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、デグサ社製、シランカップリング剤Si69。

*5 N,N'-ジフェニルグアニジン、三新化学工業(株)製、サンセラーD-G。

*6 ジベンゾチアジルスルフィド、大内新興化学(株)製、ノクセラーDM-P。

*7 N-t-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、大内新興化学(株)製、ノクセラーNS-P。

【0104】

【表3】

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	実施例2	比較例4
使用したSBR	重合体A	重合体B	重合体C	重合体D	重合体E	重合体F
$\tan \delta$ (3%, 50°C) (指数)	69	87	73	100	54	65

* ゴム組成物の配合は、表2中の配合1(含カーボンブラック)に従う。

【0105】

【表 4】

	実施例3	比較例5	比較例6	比較例7	実施例4	比較例8
使用したSBR	重合体A	重合体B	重合体C	重合体D	重合体E	重合体F
$\tan \delta$ (10%, 50°C) (指数)	76	89	81	100	62	74

* ゴム組成物の配合は、表2中の配合2(含カーボンブラック及びシリカ)に従う。

【0106】

【表 5】

	実施例5	比較例9	比較例10	比較例11	実施例6	比較例12
使用したSBR	重合体A	重合体B	重合体C	重合体D	重合体E	重合体F
$\tan \delta$ (10%, 50°C) (指数)	81	97	95	100	78	95

* ゴム組成物の配合は、表2中の配合3(含シリカ)に従う。

【0107】

以上の結果から、本発明の変性共役ジエン系重合体を含む実施例のゴム組成物は、充填剤としてカーボンブラックを用いた配合1、充填剤としてカーボンブラック及びシリカを用いた配合2、充填剤としてシリカを用いた配合3のいずれの配合においても、低発熱性に優れていることが分かる。一方、重合開始末端に環状アミノ基を導入した重合体B、重合活性末端をスズ化合物でカップリングした重合体Cを用いた場合、無変性の重合体Dを用いた場合よりも、低発熱性を改善できるものの、その改善幅が小さかった。本発明の変性重合開始剤と適切な末端変性剤とを組み合わせることにより、更に低発熱性に優れたゴム組成物が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 重合活性を失うことなく、重合開始末端に活性アミノプロトンを導入できる新規重合開始剤と、充填剤との相互作用に優れ、ゴム組成物の低発熱性を改善できる新規変性共役ジエン系重合体を提供する。

【解決手段】 ジアミン化合物の一方のアミノ基がシリル化剤で保護され、もう一方のアミノ基の活性プロトンがアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属で置換されてなる重合開始剤と、該重合開始剤を用いて製造することができ、共役ジエン化合物の単独重合体又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体であって、重合開始末端にジアミン化合物に由来する残基を有する変性共役ジエン系重合体である。

【選択図】 なし

出願人履歴

0 0 0 0 0 5 2 7 8

19900827

新規登録

5 9 8 0 9 7 4 6 0

東京都中央区京橋 1 丁目 1 0 番 1 号

株式会社ブリヂストン